

(8)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-146841**

(43)Date of publication of application : **18.06.1988**

(51)Int.Cl.

C07C 57/05
B01J 23/28
C07C 51/235

(21)Application number : **61-295216**

(71)Applicant : **MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **11.12.1986**

(72)Inventor : **SARUMARU KOHEI
SHIBANO TAKESHI**

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain acrylic acid as an aqueous solution and to circulate an exhaust gas at a second-stage outlet to a first-stage inlet in obtaining acrylic acid by catalytically oxidizing propylene by two stages in a gas phase, by using a complex oxide catalyst of Mo-Bi type at the first stage and a complex oxide catalyst of Mo-V type as the second stage.

CONSTITUTION: In a method wherein propylene, molecular oxygen and an inert gas are subjected to a first-stage catalytic oxidation reaction and propylene is mainly converted into acrolein, the prepared formed gas of the first-stage reaction is optionally mixed with molecular oxygen and steam, subjected to a second-stage catalytic oxidation reaction and acrolein is mainly converted into acrylic acid, a complex oxide catalyst of Mo-Bi system is used in the first stage and a complex oxide catalyst of Mo-V type in the second stage. Acrylic acid is collected as an aqueous solution from a formed gas of the second-stage reaction, an exhaust gas from a collector is oxidized and burnt. Part of the burnt exhaust gas is used as an inert diluting gas for the first stage and the reaction is carried out by making the molar ratio of oxygen/propylene in the first-stage reaction gas of 1.17W2.50, 5W14% propylene concentration and the burnt exhaust gas concentration of 5W95%.

(f)

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭63-146841

⑯ Int.Cl.
 C 07 C 57/05
 B 01 J 23/28
 C 07 C 51/235

識別記号 庁内整理番号
 6692-4H
 Z-7918-4G

⑯ 公開 昭和63年(1988)6月18日
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑩発明の名称 アクリル酸の製造法

⑪特願 昭61-295216
 ⑫出願 昭61(1986)12月11日

⑬発明者 猪丸 浩平 茨城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内
 ⑭発明者 芝野毅 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成品研究所内
 ⑮出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑯代理人 弁理士 佐藤一雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

アクリル酸の製造法

2. 特許請求の範囲

1. プロピレン、分子状酸素及び不活性ガスを含む混合ガスを第一段接触酸化反応に付してプロピレンを主としてアクロレインに転化させ、得られた第一段接触酸化反応生成ガスに場合により分子状酸素とスチームを含む混合ガスを添加して、これを第二段接触酸化反応に付してアクロレインを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によってアクリル酸を製造する方法において、この酸化反応を下記の条件の下で実施することを特徴とする、アクリル酸の製造法。

A. 第一段接触酸化反応に用いられる触媒はMo-Bi系の複合酸化物触媒であり、第二段接触酸化反応に用いられる触媒はMo-V系の複合酸化物触媒であること。

B. 第二段接触酸化反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置よりの廃ガスの全量を接触的に酸化燃焼させることにより得られる燃焼廃ガスの一部を第一段入口にリサイクルすること。

C. 第一段接触酸化反応に付すべき反応ガスが下記の条件下にあること。

分子状酸素/プロピレン モル比

-1.17~2.50

プロピレン濃度-5~14%

燃焼廃ガス濃度-5~95%

2. 第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付すに当り、この第二段接触酸化反応に付すべきガスが場合により分子状酸素とスチームを含む混合ガスの添加によって下記の条件下にある（但し、組成比は、第一段接触酸化反応に付すべきガスとの合計量として示したものである）特許請求の範囲第1項の方法。

分子状酸素/プロピレン モル比

-1.75~2.50

・ステーム／プロピレン モル比
- 0. 5 ~ 5. 0

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

本発明は、プロピレンの二段気相接触酸化によってアクリル酸を製造する方法に関するものである。さらに具体的には、本発明は、プロピレンを高濃度で酸化して高濃度のアクリル酸水溶液を得ると共に、第一段の接触酸化反応に用いるM-O-B-I系の複合酸化物触媒の触媒寿命を延命する効果を有する方法に関するものである。

アクリル酸の製造方法として、プロピレンを分子状酸素を用いて二段階にて気相で接触酸化する方法は公知であり、既に工業化されている。

これらの工業化されている方法の代表例の一つは、第一段ではプロピレンと空気とステームを混合供給して、プロピレンを主としてアクロレインと副生量のアクリル酸に転化させ、この出口ガスを生成物を分離することなく第二段の反応器へ供

単流方式および未反応プロピレンリサイクル方式に関しては、夫々前記の各公報に示されるようにプロピレンを接触気相酸化して工業的に効率良くアクリル酸を製造するための多くの改良プロセスが提案されており、これらの各提案における最も重要な点はいずれもアクリル酸の空時収量および得られる凝縮物中のアクリル酸濃度を共に如何に高くとり得るかの点である。

一方、これらのプロセスにおいては、その酸化触媒の性能がこれらプロセスの経済性を大きく支配することは明らかであり、各段の酸化触媒については数多くの提案がなされている。例えば、第一段の触媒としては、特公昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47-42813号、同48-1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号、等各公報に、また第二段の触媒としては、特公昭44-12129号、同48-19296号、同49-169号、同49-11371号、

給する方法である。このとき、第二段で反応させるに要する空気およびステームを第二段入口で新たに加える方法も公知であって、例えば特開昭56-73041号公報に示されている。

もう一つの代表例は、第二段出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置よりの未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を第一段入口ガスに添加することにより、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法であって、例えば特公昭53-30688号、特開昭52-108917号、特開昭53-15314号、特開昭51-36415号各公報に示されている。

これらの代表的な二つの方法は、前者はリサイクルを行なわない方法（以後「単流方式」と呼ぶ）であるのに対して、後者は未反応のプロピレンを含む廃ガスのリサイクル方法（以後「未反応プロピレンリサイクル方式」と呼ぶ）として大きく区別されるものである。

同52-10432号、同52-31326号、特開昭46-2011号、同47-8360号、同49-43922号、等各公報に開示されたものがある。

現在工業的に使用されている触媒は第一段に用いられるものはM-O-B-I系複合酸化物触媒が主であり、第二段に用いられるものはM-O-V系複合酸化物触媒が主であると言える。

これらの酸化触媒の保有する特性がプロセスの経済性を大きく支配する要因は多くある。まず、反応における触媒の選択性はプロピレン原単位を支配し、反応における触媒の活性はアクリル酸の空時収量を支配する。また、触媒の寿命および単価は、触媒費を支配する。さらには、如何なる反応条件に適応し得るかは用役原単位を大きく支配することが言える。

〔発明の概要〕

発明に至る経緯

現在工業的に実用化されている触媒はいずれもこれら触媒特性にすぐれたものである筈である。

これら触媒はいずれも単流方式および未反応プロピレンリサイクル方式に適応させられ得るものであると考えられるが、本発明者らは第一段に用いられるMo-B系の複合酸化物触媒の特性および第二段に用いられるMo-V系の複合酸化物触媒の特性を詳細に検討することにより、本件発明に示す、よりすぐれたアクリル酸製造の工業的プロセスが存在することを見出した。

本発明に至るまでに本発明者らの解明した基本的な検討結果を要約すると、次の通りになる。

(1) 第一段反応にMo-B系複合酸化物触媒を用い、第二段反応にMo-V系複合酸化物触媒を用いたとき、第一段反応は基本的にスチームを必須の原料としないが、第二段反応はスチームを必須原料とする反応であること。

(2) 第一段に用いるMo-B系複合酸化物触媒はアクリル酸、酢酸等を原料に加えると、活性が著しく低下すること。従って、未反応プロピレンリサイクル方式は、リサイクルガス組成の管理に複雑な制御を必要とすること。

アクリル酸の工業製造プロセスであることを本発明者らは見出した。

特公昭53-30688号公報には第二段反応出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応ガスを、不活性希釈ガスとしてのスチームの一部または全部の代りに第一段反応入口に再供給することが示されているが、この方法には反応廃ガスを不活性希釈ガスとして再使用するための条件について何ら詳細に言及されていない。本発明は上記反応廃ガス全量を二次空気を加えて、たとえば、貴金属触媒を用いた通常の廃ガス燃焼設備を通した後、その一部を第一段入口に再供給することを特徴としている。このとき、燃焼廃ガス中の酸素濃度に応じ第一段入口における廃ガス温度および空気温度は設定される。また、場合により第二段反応に必要な酸素およびスチームは大部分が第二段入口で新たに添加されることができる。

発明の要旨

上記のように、本発明者らは、プロピレンを接

(3) プロピレンリサイクル方式は、第一段入口のプロピレン濃度を高くとるほど、第一段入口空気量から廃ガスのリサイクル比は小さくなるを得ないこと。従って、プロピレン高濃度の反応条件下では未反応プロピレンリサイクルにより回収される未反応プロピレンは少ないと。

(4) Mo-B系複合酸化物触媒寿命に対する支配因子の一つは第一段入口におけるスチームの分圧であり、極力低減することが有利であること。

これらの結果を解析した結果として、従来公知である未反応プロピレンリサイクル方式よりも第二段出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置よりの廃ガスを全量接触的に燃焼酸化させ、含有される未反応プロピレン等を二酸化炭素および水に主として変換し、得られた燃焼廃ガスの一部を第一段入口ガスに添加することからなる方法（以後「燃焼廃ガスリサイクル方式」と呼ぶ）がよりすぐれたアクリル酸化してアクリル酸を製造する方法に関する工業的に安全かつ経済的な方法を確立すべく、酸化工程に関する基礎的事項、すなわち酸化触媒の特性の解明、爆発限界の精測等の検討を行なった結果幾つかの事実を見出した。

本発明はこれらの新事実を基礎として得られたものであり、特定の限定された条件下でプロピレンの高濃度酸化を行なうことにより高い空時収量と高アクリル酸濃度凝縮液を得るとともに触媒を長寿命とする方法である。

従って、本発明によるアクリル酸の製造法は、プロピレン、分子状酸素および不活性ガスを含む混合ガスを第一段接触酸化反応に付してプロピレンを主としてアクリル酸に転化させ、得られた第一段接触酸化反応生成ガスに場合によりスチームを含む混合ガスを添加して、これらを第二段接触酸化反応に付してアクリル酸を主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によってアクリル酸を製造する方法において、この酸化反応を下記の条件の下で実施すること、

を特徴とするものである。

A. 第一段接触酸化反応に用いられる触媒はMo-Bi系の複合酸化物触媒であり、第二段接触酸化反応に用いられる触媒はMo-V系の複合酸化物触媒であること。

B. 第二段接触酸化反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置よりの廃ガスの全量を接触的に酸化燃焼させることにより得られる燃焼廃ガスの一部を第一段入口にリサイクルすること。

C. 第一段接触酸化反応に付すべき反応ガスが下記の条件下にあること。

分子状酸素／プロピレン モル比
= 1. 17 ~ 2. 50

プロピレン濃度 = 5 ~ 14 %

燃焼廃ガス濃度 = 5 ~ 9.5 %

本発明の一実施態様では、第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付すに当り、この第二段接触酸化反応に付すべきガスが場合により分子状酸素とステームを含む混合ガスの添加に

本発明者らは第一段に用いる触媒としてMo-Bi-Fe-Co-Ni-B-Na-K-Si-OからなるMo-Bi系複合酸化物触媒を用い、第二段に用いる触媒としてMo-V-Sb-Ni-Nb-Cu-Si-OからなるMo-V系複合酸化物触媒を用いて以下の検討結果を得た。

第一段入口原料組成に対する各種化合物の添加効果を測定した結果、アクリル酸および酢酸の添加に対してはプロピレン転化率の低下が認められ、他の低沸点のカルボニル化合物に対してはその影響は極めて少なかった。この結果は、特開昭52-108917号公報に見られるように、未反応プロピレンリサイクル方式においては、リサイクル廃ガスがこれらの酸を含まぬよう厳しいプロセス管理が必要であることを開示した内容を充分に理解できるものであるが、さらに好ましくはこれらの酸をゼロにすることが最も好ましいことを示唆する結果であった。さらに、この第一段原料組成に関しては不活性ガスによる希釈を行なえばステームを共存させる必要のないことも判明した。

よって下記の条件下にある（但し、組成比は、第一段接触酸化反応に付すべきガスとの合計量として示したものである）

分子状酸素／プロピレン モル比
= 1. 75 ~ 2. 50

ステーム／プロピレン モル比
= 0. 5 ~ 5. 0

発明の効果

本発明によれば、複雑な管路を行なうことなく、第二段出口廃ガスを第一段反応の入口における不活性希釈ガスとすることができる、高い空時収量と高アクリル酸濃度凝縮液を得ることができるとともに第一段触媒の触媒劣化を極めて低減することができる。

また、併せて、廃ガスの処理を同時に処理することができる。

【発明の具体的説明】

反応の解析

本発明に至るまでの種々の基礎的事項に対する検討結果を次に述べる。

一方、第二段入口組成に関する検討結果からは、酸素分圧およびステーム分圧を下げるとアクリレインの転化率は著しく低下し、特にステームはこの反応に必須のものであることが判明した。

他方、米国特許第4,604,370号明細書に示されるように、本発明者らは第一段に用いられるMo-Bi系複合酸化物触媒の劣化要因の主たるものは、触媒表面におけるMoの欠乏であり、この原因はMoの昇華によるものとの推定を行なった。

今回、第一段反応触媒について第一段入口のステーム分圧とMoの触媒表面における減少の関係をESCAを用いて検討したところ、Moの昇華量はステーム分圧の増加により増大することが判明した。このことは、一般的には従来の文献Journal of Physical Chemistry 69, No. 6, 2065-2071 (1965)、Angewandte Chemie 75, No. 20, 947-957 (1963)にも述べられている事実であるが、これら文献は三酸化モリブデンに対する検討結果

であり、さらに実用的な温度域よりもはるかに高温の検討結果であって、本発明者らが実用触媒および実用条件下でおこなった今回の検討とは異なるものである。なお、得られたMoの昇華速度は文献から外挿により得られる速度に比しづつと小さいものであった。

他方、アクリル酸製造の工業プラントにおいては、公害対策の観点から排出される廃ガスは完全に燃焼した後放出されねばならない。

この廃ガス燃焼方式には二つの方法がある。一つは燃焼用オイルを用いての焼却方式であり、他方は貴金属触媒を用いての接触酸化燃焼方式である。近年、この接触酸化燃焼方式は技術向上が著しく、極めて安定に廃ガスを燃焼し得るものとなっている。また、このように完全燃焼された廃ガス中の酸素濃度は極めて安定に連続測定され得るものであり、未反応プロピレンリサイクル法のように多くの有機物を含む廃ガス中の酸素濃度分析を連続的に行なう時に零点補正を実施しないと正確でないなどの不安定さを持つことに対し優位

段用のMo-V系複合酸化物触媒は前記した多くの公開または公告公報に適当なものを見出すことができる。第二段反応ガスからアクリル酸を除去したあとの廃ガスの酸化燃焼は、適当な酸化触媒、たとえば貴金属触媒、を使用して行なうことができる。

本発明のプロセスの一具体例は、添付のフローチャートに示したものである。図示のプロセスにおいて、第二段反応器入口に供給する空気およびスチームは予め調湿された空気でおきかえることもできる。また燃焼廃ガス中の酸素濃度は廃ガス燃焼器の入口に加える二次空気量により反応とは独立にコントロールできる有利性を持っている。

実験例

実施例1

第一段接触酸化反応用の触媒として、下記の組成（原子比）の触媒を常法に準じた方法で製造した。

Mo : 1.2, Bi : 5, Ni : 3, Co : 2,
Fe : 0.4, Na : 0.2, B : 0.4,
K : 0.1, Si : 24, O : x

にあると言える。

以上述べた事実関係に基づき、特開昭56-73041号公報記載の技法に対する改良方法として、ここに極めて簡素化された、また極めて運転上安全な燃焼廃ガスリサイクル方式を見出すに至ったのである。

本発明は、プロピレン原料として、プロピレン純度の低いもの、例えば FCCプラントから得られるプロパン含有量の高いもの、あるいはプロパンの脱水素反応により得られるH₂含有量の高いもの、などを用いる時はさらに有利となるものである。

反応の具体的実施

本発明は所謂プロセスに特徴があり、触媒、単位操作ないし単位反応そのものは、公知のものあるいは公知のものを必要に応じて改変したものであることができる。

本発明の方法は接触酸化反応に属するものであるから、触媒が重要な要素であるといえるが、第一段用のMo-Bi系複合酸化物触媒および第二

但し、xは夫々の金属元素の酸化物状態により定まる値である。

第二段接触酸化反応用の触媒として、下記の組成（原子比）の触媒を常法に準じた方法で製造した。

Sb : 1.00, Ni : 4.3, Mo : 3.5,
V : 7, Nb : 3, Cu : 9, Si : 2.0,
O : x

但し、xは夫々の金属元素の酸化物状態により定まる値である。

反応器はステンレススチール製の二重管構造で内管が内径20mm／長さ2,200mm、外管が内径100mm／長さ1,900mmであって、内管内に触媒を充填し、内管外管間は熱媒体としてナイターを満して搅拌によって均一温度を保ちうる型式のものである。

上記型式の反応管を2本夫々第一段反応器および第二段反応器として使用し、連絡配管により結合した。

まず、第一段反応器には反応管入口側に予熱層

として磁性ポールを200m/m充填し、ついで第一段用触媒250mlを磁性ポール250mlで希釈混合したものを触媒層として充填し、出口側管内には磁性ポールを充填した。第二段反応器には触媒層として、第二段用触媒167mlを磁性ポール167mlで希釈混合したものを用いた点以外は第一段反応器と同様に処置した。

一方、アクリル酸製造の工業プラントからの廃ガスを貴金属触媒を用いて燃焼させた。燃焼廃ガスの組成分析を行なったところ、下記の分析値が得られた。

O₂ : 4.3%、N₂ : 85.7%、
CO₂ : 4.6%、H₂O : 5.3%、
CO : 0.1%以下、プロパン：トレース、プロピレン：トレース

この分析結果を基に実施例における第一段反応器入口原料ガス供給組成として、下記の条件を設定した。

プロピレン	10%
燃焼廃ガス	25%
空 気	65%

具体的に供給した原料組成はプロピレン10%、空気70.1%、窒素17.4%、炭酸ガス1.2%、スチーム1.3%である。これは上記設定組成に一致するものである。

次に、第二段反応器入口には第一段反応に付したガスとの合計量として、

分子状酸素：プロピレン モル比2.1

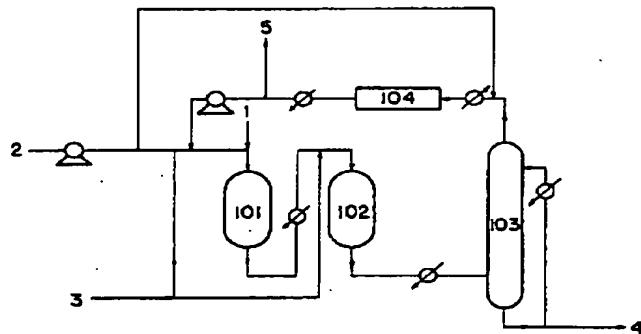
スチーム/プロピレン モル比2.0

となるよう空気とスチームを加えた。

第一段反応器のナイター浴温340°C、第二段反応器のナイター浴温260°C、第一段反応器入口圧力0.8kg/cm²G、第二段反応器入口圧力0.6kg/cm²Gの条件下においてアクリル酸の通算収率88.4%を得た。この時の空時収量は、164g-アクリル酸/リットル-触媒・時間であった。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施態様を示すフローチャートである。



1: プロピレン供給ライン	101: 第1段反応器
2: 空気供給ライン	102: 第2段反応器
3: スチーム供給ライン	103: クエンチ塔
4: アクリル酸水溶液	104: 焼かス燃焼器
5: パージガスライン	